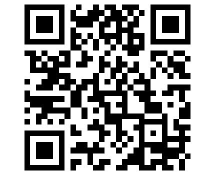
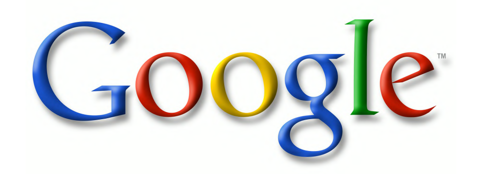
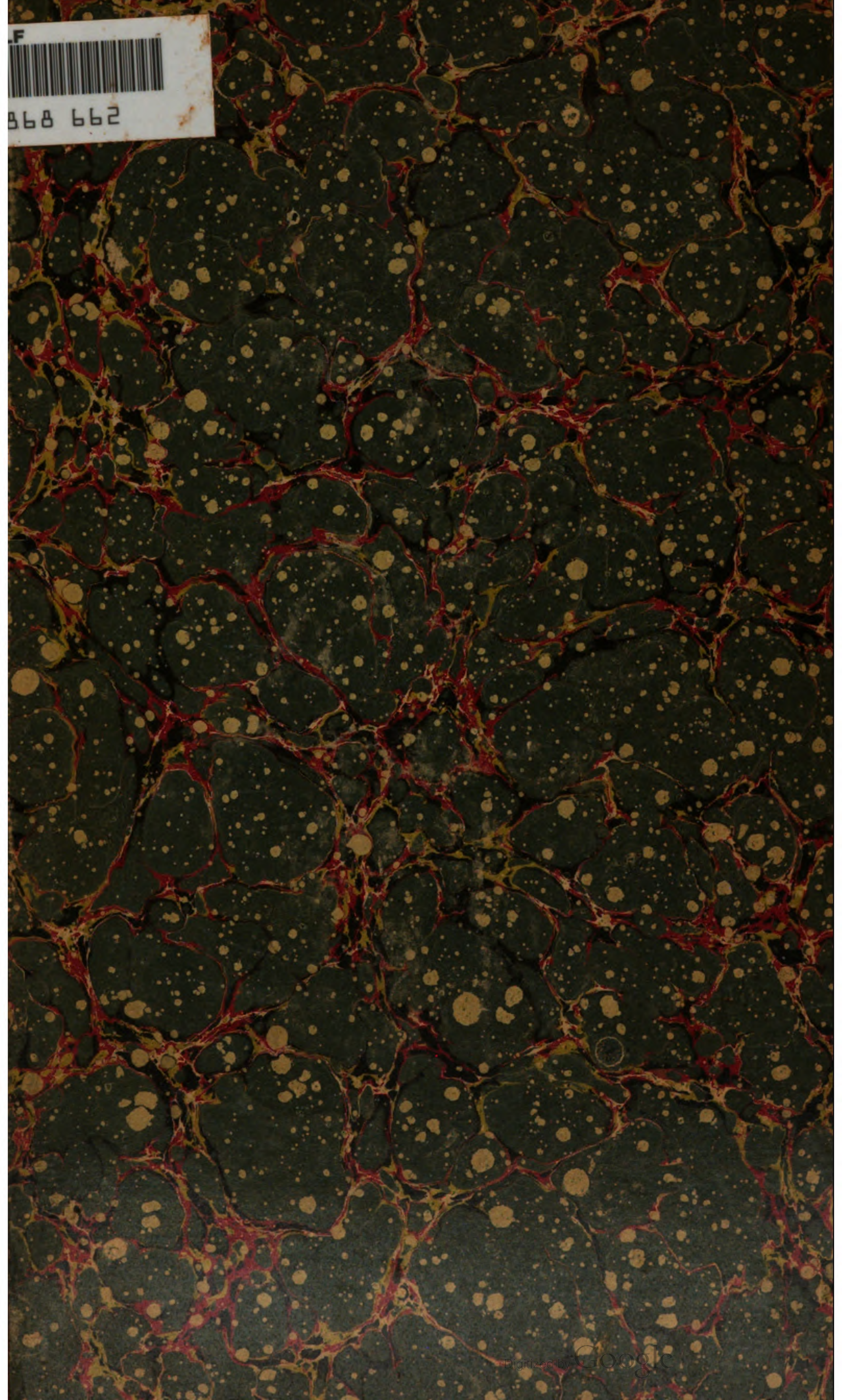






Über

Naphtolazozimmtsäuren

und die

isomeren Hydrazide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Heinrich Grede

aus

Singlis.

Marburg
Fr. Sömmering's Buchdruckerei
1888.

Gewidmet

Seinem lieben Freunde

A. Nau.

Einleitung.

In der grossen Klasse der Azokörper sind es besonders die durch Kuppelung von Diazoverbindungen mit den beiden Naphtolen entstehenden Körper, die in neuerer Zeit mehrfach von den Chemikern untersucht worden sind. Anlass hierzu war einerseits die grosse Anzahl der hierher gehörigen wichtigen Farbstoffe, die sich einen dauernden Platz in der Farbindustrie erworben haben, andererseits das chemische Verhalten dieser Körper, namentlich die Verschiedenheit zwischen den α- und β-Naphtolderivaten.

Der erste durch Einwirkung einer Diazoverbindung auf α-Naphtol erhaltene Körper, das Benzolazo-α-naphtol, ist von Typke[1]) untersucht worden, welcher bei dieser Reaktion gleichzeitig zwei isomere Körper mit verschiedenen Schmelzpunkten gefunden zu haben glaubte, was sich indessen sehr bald als irrtümlich erwies.

Später stellten Pfaff und Liebermann[2]) von beiden Naphtolen die Benzolazoverbindungen dar und erkannten sogleich ihr verschiedenes Verhalten in Beziehung auf

[1]) Ber. X. 1580.
[2]) Ber. XVI. 2858 und 2929.

die Löslichkeit in Alkalien. Das vom α-Naphtol derivierende Produkt war in Alkali löslich, aus welchem Grunde das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe angenommen wurde; es lag demnach eine wahre Oxyazoverbindung vor von der Konstitution:

$N{=}NC_6H_5$

OH

Das durch Einwirkung auf β-Naphtol erhaltene Produkt war dagegen alkali-unlöslich, weshalb man eine Hydroxylgruppe in demselben nicht annahm und dem Körper die Formel:

NHN_6CH_5

O

gab.

Weiter haben Zincke und Bindewald[1]) diese Verbindungen untersucht und verglichen mit den als isomer vorauszusehenden α- und β-Naphtochinonphenylhydraziden. Die grosse Aehnlichkeit, welche das Benzol-azo-α-naphtol mit dem α-Naphtochinonphenylhydrazid zeigte, liess vermuthen, dass beide Körper wohl identisch seien. Genauere Untersuchungen ergaben auch, dass nicht allein das Aussehen, sondern ebenso das chemische Verhalten beider Körper in jeder Beziehung übereinstimmend ist, und dass mithin an der Identität beider Körper nicht gezweifelt werden kann.

In alkalischer Lösung kann man sich den Körper als Oxyazoverbindung nach der Formel:

[1]) Ber. XVII. 3026.

$N{=}NC_6H_5$

OH

in saurer Lösung dagegen als Hydrazinverbindung nach der Formel:

$N_2HC_6H_5$

O

zusammengesetzt denken.

Dagegen stellte es sich heraus, dass zwischen dem Benzolazo-β-naphtol und dem β-Naphtochinonphenylhydrazid trotz der äusseren Ähnlichkeit beider Körper nur Isomerie angenommen werden kann.

Im Anschluss hieran hat Rathgen [1]) die Untersuchungen in der Toluolreihe fortgesetzt und nachgewiesen, dass hier den Benzolderivaten ganz analoge Verhältnisse bestehen. Es erweist sich demnach sowohl p- wie o-Toluolazo-α-naphtol als identisch mit den beiden entsprechenden α-Naphtochinontolylhydraziden, während wiederum die korrespondierenden β-Verbindungen nur als ortsisomere aufgefasst werden können. Hauptsächlich zeigten letztere Verbindungen ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegenüber der Einwirkung von Salpetersäure. Rathgen zeigte, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf alle jene Körper eine Spaltung des Moleküls eintritt und Dinitronaphtole erhalten werden. Es lieferte, wie zu erwarten war, das o- und p-Toluolazo-α-naphtol Dinitro-α-naphtol, die aus β-Naphtol in gleicher Weise

[1]) **Rathgen, Inaug.-Diss. Marburg.**



dargestellten Azo-Verbindungen dagegen Dinitro-β-naphtol, während aus den korrespondierenden Hydraziden des β-Naphtochinons Dinitro-α-naphtol sich bildete. Durch diese Thatsache wurde die von Zincke aufgestellte Ansicht bestätigt, dass die Hydrazide nach der Formel:

$$C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}O\,(\alpha)\\N_2HC_6H_5\,(\beta)\end{array}\right.$$

zusammengesetzt sind, und dass weiterhin auch die Azokörper als Hydrazinverbindungen von der Formel:

$$C_{10}H_6\left\{\begin{array}{l}N_2HC_6H_5\,(\alpha)\\O\,(\beta)\end{array}\right.$$

aufzufassen seien.

Rathgen erklärt den Vorgang der Bildung dieser Nitrokörper durch das wahrscheinliche Auftreten einer Zwischenverbindung; er denkt sich den Vorgang bei den Azoverbindungen wie ihn folgende Formeln zeigen — das Benzolderivat als Beispiel genommen —

O, $N_2HC_6H_5$ — OH, NC_6H_5, NO_2 — OH, NO_2, NO_2

bei den Hydrazinverbindungen dagegen auf folgende Weise:

$N_2HC_6H_5$, O — $N_2C_6H_5$, OH, NO_2 — NO_2, OH, NO_2

Nachdem Rathgen die von Bindewald in der Benzolreihe gemachten Beobachtungen bezüglich der Naphtolkörper und der korrespondierenden Naphtochinonhydrazide in der Toluolreihe bestätigt hat, war es von Interesse, entsprechende Körper auch in einer anderen Reihe, namentlich in einer Säurereihe kennen zu lernen. Auf Veranlassung von Herrn Professor

Zincke habe ich daher die durch Einwirkung der p- und o-Diazozimmtsäuren auf die beiden Naphtole entstehenden Körper untersucht und die erhaltenen Verbindungen der p-Reihe verglichen mit den Reaktionsprodukten des α- und β-Naphtochinons auf p-Zimmtsäurehydrazin.

Zur Untersuchung wurde zunächst die p-Nitrozimmtsäure herangezogen, da sie bei der Reduktion glatt in die Amidoverbindung übergeht, daher sowohl die Diazoverbindung als auch die Hydrazinverbindung leicht zugänglich ist. Letztere ist bis jetzt noch nicht beschrieben und habe ich dieselbe daher genau untersucht: sie schliesst sich in ihrem allgemeinen Verhalten an andere Hydrazine an.

Auch von der o-Nitrozimmtsäure, die bei der Reduktion leicht das Carbostyryl liefert, wurden die o-Diazozimmtsäure und die Reaktionsprodukte derselben mit den beiden Naphtolen untersucht.

In den folgenden Blättern werde ich meine experimentellen Untersuchungen in nachstehender Reihenfolge beschreiben:

1) p-Zimmtsäureazo-α-naphtol { aus α-Naphtol / aus α-Naphtochinon
$COOHC_8H_6N{=}N{-}{-}C_{10}H_6OH$.

2) β-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazid aus β-Naphtol $\underset{(\alpha)}{C_{10}H_6}(N_2HC_8H_6COOH)\underset{(\beta)}{O}$.

3) β-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazid aus β-Naphtochinon $\underset{(\beta)}{C_{10}H_6}(N_2HC_8H_6COOH)\underset{(\alpha)}{(O)}$.

4) o-Zimmtsäureazo-α-naphtol aus α-Naphtol
$COOHC_8H_6{-}{-}N{=}NC_6H_4OH$.

5) β-Naphtochinon-o-Zimmtsäurehydrazid aus β-Naphtol $\underset{(\alpha)}{C_{10}H_6}(N_2HC_8H_6COOH)\underset{(\beta)}{O}$.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von p-Diazozimmtsäurechlorid auf α-Naphtol.

Die in Anwendung gebrachte p-Amidozimmtsäure wurde aus dem fabrikmässig gewonnenen p-Nitrozimmtsäureaethylaether nach der von Miller und Kinkelin[1]) angegebenen Methode durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die Ausbeute der in gelben Prismen gewonnenen Amidozimmtsäure betrug ungefähr die Hälfte des angewandten Aethers. Die vollständig trockene Amidoverbindung wurde diazotiert nach der Vorschrift von Gabriel[2]); es erschien jedoch nicht erforderlich, stets 1 gr für sich zu diazotieren, es konnten mit ebenso grosser Sicherheit des Gelingens stets Portionen von 3 bis 5 gr genommen werden. Man erhält auf diese Weise das Chlorid der p-Diazozimmtsäure in gelben glänzenden Nadeln und zwar auf 1 gr der Amidoverbindung ungefähr 1 gr der Diazoverbindung; ausserdem bleibt noch ein Teil von letzterer in Lösung, der sofort zur

[1]) Ber. XVIII. 3234.
[2]) Ber. XV. 2300.

Verwendung zu bringen ist, da sonst Zersetzung eintritt.

p-Zimmtsäureazo-α-naphtol.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup OH\,(\alpha) \\ \diagdown N{=}N\,C_6H_4{-}CH{=}CH\,COOH\,(\alpha) \end{matrix}$$

Zur Darstellung des p-Zimmtsäureazo-α-naphtol verfährt man auf folgende Weise:

10 gr α-Naphtol werden in 150 gr absoluten Alkohol gelöst; hierzu wird die Lösung von 10 gr des Chlorids der p-Diazozimmtsäure in möglichst wenig Wasser langsam unter Umrühren gebracht. Es beginnt sofort die Ausscheidung eines dunkelroten krystallinischen Körpers. Die Reaktion ist schon in kurzer Zeit vollendet.

Um den Körper in grösseren Quantitäten darzustellen, namentlich aber auch, um bei der Gewinnung der Amidozimmtsäure das lästige Entzinnen durch Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wurde später in folgender Weise verfahren:

Je 25 gr des p-Nitrozimmtsäureaethylaethers wurden wie früher durch Zinn und Salzsäure reduziert, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und durch Zink das Zinn ausgefällt. Zu der vom Zinn abgegossenen Lösung wurde dann die berechnete Menge Natriumnitrit (10 gr gelöst in 200 gr Wasser) langsam hinzugefügt. Hierzu wurde die alkoholische und mit verdünnter Natronlauge versetzte Lösung des α-Naphtols unter Umrühren gebracht. Sofort begann die reichliche Ausscheidung eines dunkelroten Körpers. Das Ganze wurde nach beendigter Reaktion mit Salzsäure angesäuert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt war jedoch noch nicht die erwartete Verbindung, sondern jedenfalls das Zinksalz. Um hieraus



den freien Körper zu erhalten, wurde dasselbe in Natronlauge enthaltenden Alkohol gelöst, eine Zeit lang gekocht und durch Salzsäure ausgefällt.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist löslich in Natronlauge, Barythydrat[1]) und kohlensaurem Natron: mit Hilfe des letzteren kann es daher leicht gereinigt werden.

In Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol ist der Körper nur schwer löslich und scheidet sich auch nur wenig aus diesen Lösungsmitteln wieder aus. Für die Analyse wurde er rein erhalten durch Auflösen in natriumaethylathaltigem Alkohol und Ansäuern mit Essigsäure. Der Körper scheidet sich so als krystallinisches dunkles Pulver von grün metallischem Schimmer aus und zeigt den Schmelzpunkt 260—62°.

Die im Exiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,2228 gr Substanz gaben 0,5828 gr Kohlensäure und 0,0940 gr Wasser.

II. 0,2530 gr Substanz gaben 17,8 cc Stickstoff bei 10° und 762 mm Barometerstand.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{19}H_{14}N_2O_3$		I	II	
C	71,66	71,32	—	pCt.
H	4,40	4,22	—	„
N	8,80	—,—	8,43	„

Salze mit Mineralsäuren.

Die Salzbildung mit Mineralsäuren giebt sich schon deutlich daran zu erkennen, dass bei dem Zusammen-

[1]) Beim Behandeln mit Baryt bleibt ein unlöslicher Rückstand, wahrscheinlich durch Umwandlung der ursprünglichen Verbindung entstanden.

bringen einer geringen Menge der Substanz mit einer starken Mineralsäure sofort eine intensiv blaue Färbung eintritt.

Die Salze werden erhalten, indem man p-Zimmtsäureazo-α-naphtol in absolutem Alkohol oder in Eisessig suspendiert und eine starke Mineralsäure hinzusetzt. Die Substanz geht hierdurch sofort in Lösung. Aus der heiss filtrierten Lösung scheiden sich die Salze nach einigem Stehen als krystallinische Pulver ab. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung: es tritt also Zersetzung des Salzes ein.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, durch Zusammenbringen der Komponenten in alkoholischer oder in essigsaurer Lösung erhalten, ist ein violettes krystallinisches Pulver, das über Schwefelsäure getrocknet, ziemlich beständig ist.

Das schwefelsaure Salz verhält sich ebenso, wird jedoch in einem mehr verteilten Zustande erhalten. — Es erschien nicht nötig, diese Salze, ihrer geringen Beständigkeit wegen, näher zu untersuchen und zu analysieren.

Salze mit Metallen.

Die leichte Bildung der Salze mit Basen war schon aus der Natur des Körpers als Säure vorauszusehen. Die Salze mit Alkalien scheiden sich beim Eindampfen der Alkalilösungen als dunkle körnige Massen ab; sie sind in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Baryumsalz scheidet sich als dunkelbrauner Körper aus der heissen Barytlösung krystallinisch aus. Analysen der Salze wurden nicht ausgeführt.

Aether.

Die Darstellung der Aether von den α-Naphtolazokörpern der Benzol- sowie der Toluolreihe ist nach den Untersuchungen von Bindewald und Rathgen eine verhältnismässig leichte. Dasselbe ist auch bei dem von mir untersuchten Körper der Fall. Während jedoch bei erstgenannten Verbindungen nur eine Alkylgruppe eintritt, werden bei der Aetherifizierung des p-Zimmtsäureazo-α-naphtols zwei Alkylgruppen aufgenommen: es wird sowohl das Wasserstoffatom der Carboxyl- sowie das der Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt.

Aethylaether.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown N = NC_6H_4CH = CHCOOC_2H_5 \end{matrix}$$

3 gr Zimmtsäureazo-α-naphtol werden in 15 gr 5 Prozent Natrium enthaltenden Natriumaethylat und 15 gr absoluten Alkohol gelöst und nach Zusatz von 15 gr Jodaethyl längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten hat sich der grösste Teil des Aethers als körnige Masse abgeschieden; er wurde mit verdünntem Natriumcarbonat digeriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 252°.

Die Analyse hatte folgendes Resultat:

I. 0,2214 gr Substanz gaben 0,5968 gr Kohlensäure und 0,1120 gr Wasser.

II. 0,1332 gr Substanz gaben 9,6 cc Stickstoff bei 12° und 734 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{28}H_{22}N_2O_3$	Gefunden I	II	
C 73,60	73,48	—	pCt.
H 5,85	5,64	—	„
N 7,46	—,—	8,29	„

Methylaether.

$$C_{10}H_6{<}^{OCH_3}_{N=NC_6H_4CH=CHCOOCH_3}$$

Derselbe wurde ebenso erhalten wie der Aethylaether, nur dass Jodmethyl angewandt wurde. Er löste sich ebenfalls in Alkohol und schied sich daraus in roten Körnern aus. Aus Eisessig krystallisierte er in roten glänzenden Nädelchen und zeigte den Schmelzpunkt 243—45°.

Bei der Stickstoffbestimmung ergaben 0,1442 gr Substanz 10,4 cc Stickstoff bei 9° und 753 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
N 8,06	8,59 pCt.

Bromverbindung.

Die Einwirkung von Brom auf α-Naphtolazokörper wurde von Bindewald nicht untersucht. Dagegen hat Rathgen auf verschiedene Weise versucht, zu einer einheitlichen Bromverbindung zu gelangen, was ihm jedoch nicht gelungen ist; ich habe meine Bromverbindung in folgender Weise dargestellt:

p-Zimmtsäureazo-α-naphtol wurde in Eisessig suspendiert und darin fein verteilt. Hierzu wurde Brom (mit Eisessig verdünnt) tropfenweise bis zur vollständigen Lösung hinzugefügt. Durch sofortiges Zusetzen

von Wasser zu der filtrierten Lösung wurde ein dunkelroter Körper ausgefällt. Derselbe war in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich, schied sich jedoch aus diesen Lösungsmitteln nicht wieder aus. Zur Reinigung wurde der Körper in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht und schliesslich mit Wasser wieder ausgefällt. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 110—12°.

Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:
0,1498 gr Substanz gaben 0,0760 gr Bromsilber, entsprechend 0,0324 gr Brom, oder 21,62 Prozent Brom. Es verlangt aber ein Monobromid von der Formel $C_{19}H_{13}BrN_2O_3$ 20,20 Prozent Brom während ein Bibromid 33,47 Prozent Brom verlangt. Es liegt demnach ein Monobromid in nicht völlig reinem Zustand vor.

Einwirkung von Salpetersäure.

Bei dem analogen Körper erhielt Rathgen durch Einwirkung von Salpetersäure als Spaltungsprodukt des Azokörpers Dinitro-α-naphtol mit dem Schmelzpunkt 139°. Ganz in derselben Weise verläuft die Einwirkung der Salpetersäure auf p-Zimmtsäureazo-α-naphtol.

Dasselbe wurde mit Eisessig zu einem feinen Brei gerieben, erwärmt und vorsichtig Salpetersäure (vom spez. Gewicht 1,4) bis zur vollständigen Lösung hinzugesetzt. Durch Wasser wurde aus der noch heissen Lösung ein gelber flockiger Körper ausgeschieden, der löslich war in Alkohol, Eisessig und Benzol, ebenso in Natronlauge, kohlensaurem Natron und Barythydrat. Durch letzteres gereinigt und aus Alkohol in kleinen gelben Nädelchen erhalten, zeigte er den Schmelzpunkt 138°. Es lag also Dinitro-α-naphtol vor

und war durch Salpetersäure Spaltung des Moleküls bewirkt worden.

Einwirkung von salzsaurem p-Zimmtsäurehydrazin auf α-Napthochinon.

Das erforderliche salzsaure p-Zimmtsäurehydrazin wurde auf folgende Weise erhalten:

Das krystallisierte p-Diazozimmtsäurechlorid wurde in möglichst wenig Wasser auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Die Lösung wurde mit ungefähr dem gleichen Volumen concentrierter Salzsäure versetzt und dann bis zur Entfärbung eine Lösung von Zinnchlorür hinzugefügt. Es beginnt sofort die Ausscheidung des salzsauren p-Zimmtsäurehydrazins.

Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CHCOOH\\N=NCl\end{matrix} + 2SnCl_2 + 4HCl =$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH=CHCOOH\\NH.NH_2.HCl\end{matrix} + 2SnCl_4.$$

Die Verbindung hat eine gelblich weisse Farbe und ist aus Wasser leicht umzukrystallisieren. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich in blendend weissen dendritisch verzweigten Nädelchen aus. Als Hydrazinverbindung reduziert sie Fehling'sche Lösung. Die Darstellung der Verbindung mittelst schwefligsaurem Natrium erschien nicht geeignet.

Eine Chlorbestimmung des salzsauren p-Zimmtsäurehydrazins gab folgendes Resultat:

> 0,2024 gr Substanz gaben 0,1334 gr Chlorsilber, resp. 0,0326 gr Chlor. Hiernach berechnen sich 16,11 Prozent Chlor, während die Formel 16,35 Prozent Chlor verlangt.

Zur weiteren Charakterisierung der Hydrazinverbindung wurde das Baryumsalz dargestellt:

Das salzsaure p-Zimmtsäurehydrazin wurde mit Natriumacetat versetzt und das dadurch erhaltene Produkt mit Baryt behandelt. Aus der heiss filtrierten Lösung krystallisierte das Baryumsalz in Nadeln aus. Dasselbe ist in Wasser löslich und krystallisiert aus demselben in schönen gelben Nadeln.

Eine Baryumbestimmung ergab Folgendes:

0,1680 gr Substanz gaben 0,0776 $BaSO_4$, entsprechend 27,22 Prozent Baryum, während die Formel $\left(C_6H_4<\begin{matrix}CH=CHCOO\\NH=NH_2\end{matrix}\right)_2$ Ba 27,90 Prozent Baryum verlangt.

Da das Baryumsalz gerade sehr charakteristische und gute Eigenschaften zeigte, wurden von demselben zwei Elementaranalysen ausgeführt. Letztere ergaben

I. 0,2104 gr Substanz gaben 0,3360 gr Kohlensäure und 0,0760 gr Wasser; zurück blieben 0,0400 gr Baryumcarbonat.

II. 0,1524 gr Substanz gaben 15 cc Stickstoff bei 10° und 752 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_4Ba$		Gefunden I	Gefunden II	
Ba	27,90	26,33	—,—	pCt.
C	43,99	43,53	—,—	„
H	3,66	3,99	—,—	„
N	11,40	—,—	11,06	„

Einwirkung von p-Zimmtsäurehydrazin auf α-Naphtochinon.

10 gr α-Naphtochinon[1]) wurden in 150 gr Eisessig

[1]) Das erforderliche α-Naphtochinon wurde aus Orange I nach der Vorschrift von Liebermann (Ber. XIV, 1311 und 1796) dargestellt.

gelöst. Hierzu wurde unter Abkühlen mit Wasser die concentrierte wässrige Lösung von 10 gr p-Zimmtsäurehydrazinchlorid langsam unter Umrühren hinzugegeben. Es begann sich sofort unter Aufsteigen einiger Gasblasen ein dunkelroter krystallinischer Körper abzuscheiden. Zur Beendigung der Reaktion blieb das Ganze einige Stunden stehen. Das so erhaltene Reaktionsprodukt ist löslich in Alkalien, schwieriger in Alkohol, Benzol und Eisessig. Gereinigt durch Auflösen in alkoholischem Natriumaethylat und Ansäuern mit Essigsäure, hatte es den Schmelzpunkt 260—62°, also genau denselben wie der entsprechende Azokörper.

Schön krystallinisch wurde der Körper erhalten durch Auflösen in einer absoluten Alkohol enthaltenden concentrierten Ammoniaklösung und Ausfällen durch Eisessig.

Das so erhaltene Produkt wurde zur Analyse verwandt, die folgende Zahlen lieferte:

I. 0,1246 gr Substanz gaben 0,3274 gr Kohlensäure und 0,0502 gr Wasser.

II. 0,1502 gr Substanz gaben 10,8 cc Stickstoff bei 9° und 753 mm Barometerstand.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{19}H_{14}N_2O_3$		I	II	
C	71,66	71,66	—	pCt.
H	4,40	4,48	—	„
N	8,80	—	8,57	„

Salze.

Das Hydrazid verhält sich in Beziehung auf Salzbildung genau wie der untersuchte Azokörper. Sowohl die Salze mit Säuren wie mit Basen sind



mit denen der Azoverbindung vollständig übereinstimmend.

Dargestellt wurden das chlorwasserstoffsaure Salz und das schwefelsaure Salz: beide wurden als violette Pulver erhalten.

Aether.

Die Aether der aus α-Naphtochinon mit den Hydraziden der Benzol- und Toluolreihe entstehenden Verbindungen enthalten naturgemäss nur eine Alkylgruppe; diejenigen des vorliegenden Hydrazids dagegen zwei Alkyle. Sowohl ihrer Bildung wie ihren Eigenschaften nach erweisen sich diese Aether vollkommen übereinstimmend mit denen des entsprechenden Azokörpers.

Aethylaether. $C_{10}H_6<^{OC_2H_5(\alpha)}_{N_2C_6H_4CH=CHCOOC_2H_5(\alpha)}$

Zu seiner Darstellung war nicht einmal ein längeres Kochen am Rückflusskühler erforderlich: schon sehr bald schied sich der Aether als rote körnige Masse ab. Aus Alkohol krystallisiert er in feinen glänzend roten Nädelchen, die bei 252° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0,1736 gr Substanz lieferte 11,6 cc Stickstoff bei 9° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_3$	Gefunden
N 7,46	7,97 pCt.

Methylaether. $C_{10}H_6<^{OCH_3(\alpha)}_{N_2C_6H_4CH=CHCOOCH_3(\alpha)}$

Auf dieselbe Weise wie der Aether des p-Zimmtsäureazo-α-naphtols erhalten, krystallisierte er aus Eisessig in kleinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 242 bis 245°.

Bei der Analyse lieferten

0,1534 gr Substanz 10,8 cc Stickstoff bei 9° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
N 8,06	8,40 pCt.

Bromverbindung.

In derselben Weise wie p-Zimmtsäureazo-α-naphtol liefert auch das Hydrazid ein Bromprodukt, das durch Kochen mit Alkohol und Tierkohle gereinigt, bei 112 bis 114° schmilzt.

Bei der Brombestimmung lieferten

0,1832 gr Substanz 0,0924 gr Bromsilber, entsprechend 21,44 Prozent Brom, während ein Monobromid 20,20 Prozent Brom verlangt.

Einwirkung von Salpetersäure.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure wurde ebenso wie bei der Azoverbindung ein gelber, flockiger Körper erhalten, der mit Hülfe von Baryt und Alkohol gereinigt bei 138° schmilzt. Es liegt also ebenfalls Dinitro-α-naphtol vor, und es tritt auch hier Spaltung des Moleküls ein, wie es in derselben Weise Rathgen bei seinem analogen Hydrazide gefunden hat.

Ebenso wie das äussere Ansehen der beiden untersuchten Körper, des p-Zimmtsäureazo-α-naphtols und des α-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazids, ein völlig gleiches ist, so sind auch ihre Derivate durchaus übereinstimmend. Es müssen daher beide Körper notwendig als identisch aufgefasst werden.



Einwirkung von p-Diazozimmtsäurechlorid auf β-Naphtol.

p-Zimmtsäureazo-β-Naphtol oder β-Naphtochinon-α-Zimmtsäurehydrazid.

$$C_{10}H_6{<}{}^{O(\beta)}_{N=NHC_6H_4CH=CHCOOH(\alpha)}$$

Nach derselben Methode wie das p-Zimmtsäureazo-α-naphtol erhalten, stellt das p-Zimmtsäureazo-β-naphtol einen hellroten körnig krystallinischen Körper dar, der ebenfalls in Alkali löslich ist. In Alkohol, Benzol, Eisessig ist er noch schwieriger löslich als das α-Produkt. Leichter löste er sich in Anilin. Aus demselben scheidet er sich in kleinen hellroten Nadeln aus. Sein Schmelzpunkt liegt bei 282°. Die aus Anilin umkrystallisierte, gut mit Alkohol ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. 0,2182 gr Substanz gaben 0,5790 gr Kohlensäure und 0,0844 gr Wasser.

II. 0,1684 gr Substanz gaben 13,6 cc Stickstoff bei 13° und 734 mm Barometerstand.

Berechnet		Gefunden		
für $C_{19}H_{14}N_2O_3$		I	II	
C	71,66	72,36	—	pCt.
H	4,40	4,49	—	„
N	8,80	—	9,28	„

Salze.

Mit Mineralsäuren ist die Salzbildung des p-Zimmtsäureazo-β-naphtols eine sehr geringe. Neigung, Salze zu bilden, zeigt sich in essigsaurer Lösung, da durch Zufügen einer starken Mineralsäure diese Lösung eine

intensiv karminrote Färbung annimmt. Die Salze scheiden sich jedoch nur in sehr geringer Menge aus der Lösung aus. Durch Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung sofort.

Mit Metallen findet Salzbildung naturgemäss sehr leicht statt und können die Alkalisalze durch Eindampfen der Alkalilösungen erhalten werden. Charakteristisch ist, dass die Alkalilösungen beim Stehen gallertartig erstarren. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich.

Aether.

Für den Mangel einer Hydroxylgruppe in den Naphtolazokörpern der Benzol- und Toluolreihe spricht hauptsächlich der Umstand, dass diese Körper keine Aether zu bilden vermögen. Indessen liess sich eine leichte Darstellung von Aethern des p-Zimmtsäureazo-β-naphtols erwarten, da diese Verbindung, wenn sie auch wie die genannten analogen Körper einer Hydroxylgruppe ermangelt, doch eine Carboxylgruppe enthält. Trotzdem sind die Versuche, Aether vom p-Zimmtsäureazo-β-naphtol durch Einführung von Alkylen darzustellen, bis jetzt nicht gelungen. Beim Erhitzen der Substanz mit Bromaethyl und Natriumaethylat im geschlossenen Rohre auf 120—30° war allerdings Reaktion eingetreten. Es hatten sich beim Erkalten rote glänzende Nadeln abgeschieden, die in Alkohol löslich waren. Aus demselben in hellroten Nadeln auskrystallisiert, hatten sie den Schmelzpunkt 171°.

Mehrere Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2100 gr Substanz gaben 0,5552 gr Kohlensäure und 0,1004 gr Wasser.

II. 0,2080 gr Substanz gaben 0,5500 gr Kohlensäure und 0,1102 gr Wasser.

III. 0,1450 gr Substanz gaben 14 cc Stickstoff bei 17° und 743 mm Barometerstand.

Es berechnen sich hiernach in Prozenten:

	C	H	N
I	72,08	5,33	—
II	72,11	5,86	—
III	—	—	10,95

Es stimmen diese Zahlen weder für die ursprüngliche Substanz noch für den erwarteten Aether. Bei einem späteren Versuche wurde anstatt Bromaethyl Isopropylbromid angewandt und ganz dasselbe Produkt mit demselben Schmelzpunkt erhalten. Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0,1438 gr Substanz 14 cc Stickstoff bei 17° und 742 mm Barometerstand, woraus sich 11,02 Prozent Stickstoff berechnen.

Es lag die Vermutung nahe, dass das Natriumaethylat wohl allein in Wirkung getreten sei und eine Abspaltung von Kohlendioxyd bewirkt habe. Doch auch für eine Formel dieser Annahme entsprechend, stimmen die gefundenen Zahlen nicht.

Die Darstellung eines Aethers ist jedoch in anderer Weise gelungen:

Aethylaether: $C_{10}H_6<\begin{matrix}O(\beta)\\N_2HC_6H_4CH{=}CHCOOC_2H_5(\alpha)\end{matrix}$

Der p-Nitrozimmtsäureaethylaether wurde nicht wie früher mittelst Zinn und Salzsäure reduziert, wobei zugleich Verseifung eintritt, sondern zur Vermeidung des letzteren Umstandes wurde mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung reduziert. Durch Diazotierung des erhaltenen Amidoaethers und Einwirkung auf β-Naphtol wurde der Aethylaether als schön roter Körper mit dem Schmelz-

punkt 205° erhalten. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die angenommene Formel.

0,2025 gr Substanz gaben bei 10° und 737 mm Barometerstand 14,2 cc Stickstoff.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
N 8,09	8,04 pCt.

Bromverbindung.

Durch Einwirkung von Brom wurde ein hochroter Körper erhalten, der in Alkohol sehr leicht löslich war. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte er nach mehrmaligem Behandeln mit Tierkohle in kleinen stark glänzenden roten Nadeln, die bei 204° schmolzen.

Bei einer Brombestimmung lieferten:

0,1800 gr Substanz 0,0786 gr Bromsilber entsprechend 0,0345 gr Brom oder 19,17 Prozent Brom.

Ein Monobromid von der Formel $C_{19}H_{13}BrN_2O_3$ verlangt 20,20 Prozent Brom. Demnach liegt ein solches hier nicht völlig rein vor. Auch Bindewald erhielt aus dem Benzolazo-β-naphtol ein Monobromid, während Rathgen aus dem entsprechenden Toluolderivate ein Bibromid erhalten hat.

Einwirkung von Salpetersäure.

Salpetersäure scheint das Molekül des p-Zimmtsäureazo-β-naphtols ziemlich glatt zu spalten, da auf Zusatz von Wasser eine reichliche Menge des gelben flockigen Körpers ausgeschieden wurde. Nach dem Reinigen aus Baryt konnte derselbe jedoch aus Alkohol weniger gut krystallisiert erhalten werden. Erst nach mehrmaligem Überführen in die Baryumverbindung zeigte er den konstanten Schmelzpunkt 194°. Es liegt also hier das Dinitro-β-naphtol vor.



Reduktion des p-Zimmtsäureazo-β-naphtols.

Beim Erwärmen der in Alkohol suspendierten Substanz mit Zinnchlorür wurde die anfangs intensiv rote Lösung bald entfärbt. Aus der Lösung wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wurde unter Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zur Trockene verdampft und mit Wasser wieder aufgenommen. Durch Oxydation mittelst Eisenchlorid wurde β-Naphtochinon erhalten: der Azokörper hatte sich also, wie zu erwarten war, gespalten in β-Amidonaphtol und Amidozimmtsäure, die jedoch nicht fixiert wurde.

Einwirkung von salzsaurem p-Zimmtsäurehydrazin auf β-Naphtochinon.

Das erforderliche β-Naphtochinon wurde durch Reduktion von Nitroso-β-naphtol zu Amidonaphtol und Oxydation desselben mittelst Eisenchlorid erhalten. Es wird auf diese Weise ein reines und schönes β-Naphtochinon gewonnen.

β-Naphtochinon-β-Zimmtsäurehydrazid.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} O\,(\alpha) \\ N_2HC_6H_4CH{=}CHCOOH\,(\beta) \end{cases}$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschah in folgender Weise:

10 gr des trockenen salzsauren p-Zimmtsäurehydrazins wurden in Wasser gelöst und zu einer Lösung von 10 gr β-Naphtochinon in 150 gr Eisessig langsam hinzugegeben. Die Reaktion trat sofort ein, indem sich ein dunkelroter krystallinischer Körper unter Auf-

steigen einiger Gasblasen alsbald auszuscheiden begann. Die Reaktion war schon nach kurzer Zeit vollendet.

Das Hydrazid war in kohlensaurem Natron vollkommen löslich, weshalb eine Reinigung durch letzteres überflüssig schien. In Alkohol ist der Körper schwer löslich, leichter in Eisessig. Für die Analyse wurde er gereinigt durch Auflösen in Alkohol unter Zusatz von wenig Natronlauge und Ansäuren mit Essigsäure.

Man erhält die Verbindung so als einen glänzend krystallinischen Körper mit einem grünen metallischen Schimmer. Der Schmelzpunkt liegt bei 264—66°.

Bei der Verbrennung gaben

I. 0,2204 gr Substanz 0,5794 gr Kohlensäure und 0,0862 gr Wasser.

II. 0,1424 gr Substanz 10,2 cc Stickstoff bei 9° und 761 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O_3$		Gefunden I	II	
C	71,66	71,68	—	pCt.
H	4,40	4,31	—	„
N	8,80	—	8,61	„

In der Mutterlauge des β-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazids wurde durch Eisenchlorid ein gelber Körper gefällt. Der Niederschlag wurde in reichlicher Menge erhalten, während bei dem α-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazid durch Eisenchlorid nur sehr wenig gefällt wurde. Der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Körper krystallisierte aus Eisessig auf Zusatz von Salpetersäure in sehr kleinen gelben Nadeln. Es war dieser Körper jedenfalls β-Dinaphtyldichinon, wie derselbe in analoger Weise von Rathgen in der Mutterlauge des β-Naphto-



chinon-tolylhydrazids erhalten wurde. Es scheint demnach diese Erscheinung allgemein zu sein bei der Einwirkung eines salzsauren Hydrazins auf β-Naphtochinon.

Salze.

Die Salzbildung des β-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazids mit Mineralsäuren ist ebenfalls eine geringe, doch scheint immerhin eine grössere Neigung vorhanden zu sein, als bei der entsprechenden Azoverbindung, da auf Zusatz einer starken Mineralsäure eine mehr intensiv rote Färbung eintritt.

Salze mit Alkalien werden ebenfalls durch Eindampfen der Alkalilösungen als dunkle körnige Massen erhalten.

Das Silbersalz, durch Fällen der Lösung des β-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazids in alkoholischem Natriumaethylat mit salpetersaurem Silber erhalten, stellt in trockenem Zustand ein metallisch glänzendes dunkles Pulver dar.

Das Silbersalz wurde dargestellt, um vielleicht mittelst dieses zu Aethern des β-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazids zu gelangen, die, wie oben erwähnt, von dem entsprechenden Azokörper ebenfalls nicht durch Einführung von Alkylen erhalten wurden.

Die Einwirkung von Alkyljodiden, resp. -bromiden auf das Silbersalz führte jedoch zu keinen reinen Reaktionsprodukten. Es scheinen demnach Aether des β-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazids vorläufig nicht leicht zugänglich zu sein.

Bromverbindung.

Entsprechend den bereits beschriebenen Bromiden wurde ein solches auch vom β-Naphtochinon-p-Zimmt-

säurehydrazid durch Einwirkung von Brom erhalten. Dasselbe schmilzt bei 148—150°.

Die Brombestimmung gab folgendes Resultat:

0,1564 gr Substanz gaben 0,0704 gr Bromsilber, resp. 0,0299 gr Brom oder 19,11 Prozent Brom; ein Monobromid verlangt 20,20 Prozent Brom.

Einwirkung von Salpetersäure.

Salpetersäure lieferte ein sehr reichliches Reaktionsprodukt. Nach dem Reinigen mit Hülfe von Baryt und Alkohol hatte dasselbe den Schmelzpunkt 137 bis 138°. Demnach liefert das β-Hydrazid im Gegensatz zu dem β-Azokörper Dinitro-α-naphtol. Zu demselben Resultat kam auch Rathgen bei dem entsprechenden Tolylhydrazide.

Einwirkung von o-Diazozimmtsäurechlorid auf α-Naphtol.

Während die p-Nitrozimmtsäure bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure glatt in die Amidosäure übergeht, ist dies bekanntlich bei der o-Nitrozimmtsäure nicht der Fall. Letztere spaltet bei der Reduktion leicht ein Molekül Wasser ab und bildet das innere Anhydrid der o-Amidozimmtsäure, das Carbostyryl:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH=CHCOOH\\NO_2\end{matrix} \quad \text{giebt} \quad C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH=CHCO\\NH\end{matrix}$$

Immerhin lag die Vermutung nahe, durch ein geeignet modifiziertes Reduktionsverfahren die o-Amidozimmtsäure zu erhalten, um von ihrer Diazoverbindung ebenfalls die Reaktionsprodukte mit den beiden Naphtolen darstellen zu können. Wahrscheinlichkeit hier-



für war vorhanden, da es bereits bei der p-Zimmtsäure gelungen war, auch ohne die feste Diazoverbindung, durch direktes Diazotieren der ganzen durch Zink entzinnten Lösung der Amidosäure und durch Einwirkung der diazotierten Flüssigkeit auf die berechneten Mengen der alkoholisch alkalischen Naphtollösungen die erwarteten Körper zu erhalten.

Beim Eindampfen zur Trockene der durch Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung der o-Amidozimmtsäure wurde, wie zu erwarten war, das leicht erkennbare Carbostyryl erhalten. Es wurde deshalb eine analoge Darstellungsweise wie bei der p-Zimmtsäure versucht, die in der That auch die erwarteten Resultate lieferte.

o-Zimmtsäureazo-α-naphtol.

$$C_{10}H_6 <^{OH(\alpha)}_{N=N\,C_6H_4CH=CHCOOH(\alpha)}$$

Ebenso wie früher wurden 25 gr des o-Nitrozimmtsäureaethylaethers durch Zinn und Salzsäure reduziert, das Zinn durch Zink entfernt und die Lösung mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons diazotiert. Durch langsames Hinzufügen der diazotierten Flüssigkeit zu der Lösung der äquivalenten Menge von α-Naphtol in etwas Natronlauge enthaltenden Alkohol schied sich sofort ein braunroter Körper aus, der jedenfalls das Zinksalz war. Er wurde deshalb in alkalihaltigem Alkohol gelöst, längere Zeit gekocht und mit Salzsäure ausgefällt. Alle diese Reaktionen verliefen genau in derselben Weise wie ich sie bei der Darstellung der Naphtolazokörper der p-Zimmtsäure beobachtet hatte.

Das erhaltene Produkt war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leichter löslich als der entsprechende

Körper der p-Säure. So löste es sich verhältnismässig leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. Vollkommen löslich war der Körper in Natronlauge, Baryt und kohlensaurem Natron. In Benzol gelöst und durch Benzin ausgefällt stellt er einen roten krystallinischen Körper dar mit dem Schmelzpunkt 145°.

Die Analysen der so gereinigten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz bestätigten die angenommene Formel des Körpers:

I. 0,1826 gr Substanz gaben 0,4836 gr Kohlensäure und 0,0806 gr Wasser.

II. 0,1200 gr Substanz gaben 9 cc Stickstoff bei 9° und 750 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O_3$		Gefunden I	Gefunden II	
C	71,66	71,63	—	pCt.
H	4,40	4,87	—	„
N	8,80	—	8,90	„

Salze.

Die Salzbildung mit Mineralsäuren verläuft ebenso wie bei den *α*-Verbindungen der p-Zimmtsäure. Starke Mineralsäuren bewirken sofort eine tief blaue Färbung der alkoholischen oder essigsauren Lösung des o-Zimmtsäureazo-*α*-naphtols. Aus der concentrierten Lösung scheidet sich das schwefelsaure Salz in blauen Nadeln ab; das Salz ist jedoch wenig beständig.

Das chlorwasserstoffsaure Salz verhält sich ähnlich.

Sehr leicht geht die Bildung der Salze mit Metallen vor sich.

Das Natriumsalz scheidet sich beim Eindampfen der Lösung des o-Zimmtsäureazo-*α*-naphtols in kohlen-



saurem Natron als dunkle körnige Masse ab; dasselbe ist in Wasser leicht löslich.

Das Baryumsalz krystallisiert als schön roter Körper aus der heissen Barytlösung aus.

Analysen dieser Salze wurden ebenfalls nicht ausgeführt.

Aether.

Die Aetherbildung ist eine verhältnismässig leichte und treten auch hier zwei Alkylgruppen ein. Dargestellt wurde nur der

Aethylaether:

$$C_{10}H_6 \langle {OC_2H_5 \atop N=NC_6H_4CH=CHCOOC_2H_5}$$

o-Zimmtsäureazo-α-naphtol wurde mit der berechneten Menge Natriumaethylat und überschüssigem Bromaethyl in einer verschlossenen Röhre längere Zeit im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich der Aether als körnige Masse ausgeschieden. Derselbe krystallisierte aus Alkohol, Eisessig und Benzol in kleinen roten Nadeln mit dem Schmelzpunkt 138°.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1734 gr Substanz gaben 11,6 cc Sticktoff bei 9° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{23}H_{22}N_2O_3$	Gefunden
N 7,46	7,94

Bromverbindung.

Analog dem Bromid des p-Zimmtsäureazo-α-naphtols dargestellt, wurde es als mattroter Körper erhalten, der, wie die übrigen Bromide gereinigt, bei 120—122° schmilzt.

Bei der Analyse lieferten

0,1822 gr Substanz 0,0964 gr Bromsilber, entsprechend 22,50 Prozent Brom; ein Monobromid verlangt 20,20 Prozent Brom, die Verbindung ist also nicht völlig rein.

Einwirkung von Salpetersäure.

Mit Salpetersäure entsteht ein gelbes Spaltungsprodukt, das mit Baryt und Alkohol gereinigt bei 138° schmilzt. Es liegt demnach wiederum Dinitro-α-naphtol vor.

Einwirkung von o-Diazozimmtsäurechlorid auf β-Naphtol.

o-Zimmtsäureazo-β-naphtol.

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O(\beta) \\ N_2HC_6H_4CH=CHCOOH(\alpha) \end{matrix}$$

Auf dieselbe Weise wie das α-Produkt erhalten, stellt das o-Zimmtsäureazo-β-naphtol einen hochroten körnig krystallinischen Körper dar.

In Alkali und Natriumcarbonat ist er ziemlich leicht löslich; ebenfalls in Alkohol und Eisessig. Aus der essigsauren Lösung krystallisiert er sofort in schönen hellroten kleinen Nadeln aus. Aus Benzol scheidet er sich in mehr verfilzten Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 215°.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

I. 0,2044 gr Substanz gaben 0,5348 gr Kohlensäure und 0,0918 gr Wasser.

II. 0,2402 gr Substanz gaben 17,6 cc Stickstoff bei 9° und 750 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{19}H_{14}N_2O_3$		Gefunden I	II	
C	71,66	71,23	—	pCt.
H	4,40	4,99	—	„
N	8,80	„	8,69	„

Salze.

Das o-Zimmtsäureazo-β-naphtol zeigt ebenso wie das p-Zimmtsäureazo-β-naphtol nur eine sehr schwache Neigung, mit Mineralsäuren Salze zu bilden. Die alkoholische resp. essigsaure Lösung färbt sich wohl auf Zusatz mit Mineralsäuren stark rot, was jedenfalls auf eine Salzbildung deutet, jedoch scheiden sich die Salze nicht oder doch nur in geringem Maasse aus.

Charakteristisch und schön sind dagegen die Salze mit Basen.

Das Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich; schön krystallinisch scheidet sich dasselbe aus der alkoholisch alkalischen Lösung aus.

Das Baryumsalz fällt als schön hochroter Körper aus.

Aether.

Da die Darstellung derselben durch Einführung von Alkylen auch hier Schwierigkeiten hatte, so wurde der Aethylaether ähnlich wie bei dem korrespondierenden Körper der p-Säure erhalten.

Aethylaether:

$$C_{10}H_6 <^{O}_{N_2H\,C_6H_4CH=CHCOOC_2H_5}$$

Gerade wie früher wurde durch Reduktion des o-Nitrozimmtsäureaethylaether der Aether der o-Amidozimmtsäure gewonnen. Durch Diazotieren desselben und Einwirkung der diazotierten Flüssigkeit auf β-

Naphtol dargestellt, stellt der erwartete Azoaether einen schönen roten Körper dar. Er krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, die den Schmelzpunkt 198° haben.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1224 gr Substanz gaben (11,6 cc) 8,6 cc Stickstoff bei 9° und 754 mm Barometerstand.

Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
N 8,09	8,33 pCt.

Bromverbindung.

Mit Brom liefert das o-Zimmtsäureazo-β-naphtol einen hellroten Körper, der durch Kochen mit Tierkohle in Alkohol gereinigt bei 134—136° schmilzt.

Die Brombestimmung lieferte Folgendes:

0,1700 gr Substanz gaben 0,0902 gr Bromsilber, entsprechend 0,0383 gr Brom, oder 22,53 pCt. Brom; ein Monobromid verlangt 20,20 pCt. Brom.

Die Verbindung ist demnach noch verunreinigt, jedenfalls aber ein Monobromid. Rathgen fand bei seiner analogen Verbindung ebenfalls ein Monobromid.

Einwirkung von Salpetersäure.

Salpetersäure giebt ein gelbes Nitroprodukt, das nach der Reinigung bei 193—194° schmilzt. Es ist das Spaltungsprodukt mithin als Dinitro-β-naphtol aufzufassen.

Schluss.

Die wesentlichsten Resultate meiner Untersuchungen sind folgende:

Das p-Zimmtsäureazo-α-naphtol ist als identisch anzusehen mit dem α-Naphtochinon-p-Zimmtsäurehydrazid. In beiden Körpern ist die Existenz einer Hydroxylgruppe anzunehmen: sie sind daher wahre Oxyazoverbindungen, die bei der Aetherifizierung zwei Alkylgruppen aufnehmen. Als solche aufgefasst, haben sie die Constitution:

$$C_{10}H_6 \genfrac{<}{}{0pt}{}{OH(\alpha)}{N_2C_6H_4CH=CHCOOH(\alpha)}$$

Andererseits besitzen diese Körper die Eigenschaft, mit Säuren Verbindungen einzugehen, wonach man ihnen die Formel:

$$C_{10}H_6 \genfrac{<}{}{0pt}{}{O(\alpha)}{N_2HC_6H_4CH=CHCOOH(\alpha)}$$

beilegen kann.

Es herrscht also bei diesen Verbindungen vollkommene Analogie mit den entsprechenden Körpern der Benzol- und Toluolreihe.

In den beiden β-Verbindungen, dem p-Zimmtsäure-azo-β-naphtol und dem β-Naphtochinon-p-Zimmtsäure-hydrazid, ist das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe nicht anzunehmen. Wurde man zu dieser Annahme bei den entsprechenden Verbindungen der Benzol- und Toluolreihe hauptsächlich wegen der Unlöslichkeit dieser Verbindungen in Alkalien geführt, so ist bei diesen Körpern, die als Säuren alkalilöslich sind, besonders das Verhalten bei der Aetherbildung als beweisend anzusehen: die dargestellten Aether enthalten im Gegensatz zu den Aethern der α-Verbindungen nur eine Alkylgruppe.

Trotzdem die beiden β-Verbindungen in dieser Beziehung übereinstimmen, sind sie doch nur als isomere Körper aufzufassen.

Eine wesentliche Verschiedenheit zeigen diese Körper bei ihrem Verhalten gegenüber der Einwirkung von Salpetersäure und zwar in derselben Weise, wie es Rathgen bei den Toluolverbindungen nachgewiesen hat.

Während der Azokörper bei der Einwirkung von Salpetersäure ein Dinitro-β-naphtol liefert, giebt das Hydrazid unter denselben Umständen ein Dinitro-α-naphtol. Es ist diese Thatsache ein weiterer Beleg für die Ansicht Zincke's über die Constitution dieser Verbindungen.

Hiernach sind die Hydrazide nach der Formel

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} O(\alpha) \\ N_2HC_6H_4CH{=}CHCOOH(\beta) \end{matrix}$$

zusammengesetzt.



Auch die Azoverbindungen sind als Hydrazinverbindungen aufzufassen und nach der Formel

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup N_2HC_6H_4CH = CHCOOH(\alpha) \\ \diagdown O(\beta) \end{matrix}$$

zusammengesetzt.

Die Naphtolazokörper der o-Diazozimmtsäure sind auf dieselbe Weise zugänglich wie die Körper der p-Säure und zeigen ein völlig übereinstimmendes Verhalten.

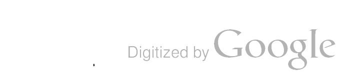
Vorstehende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt.

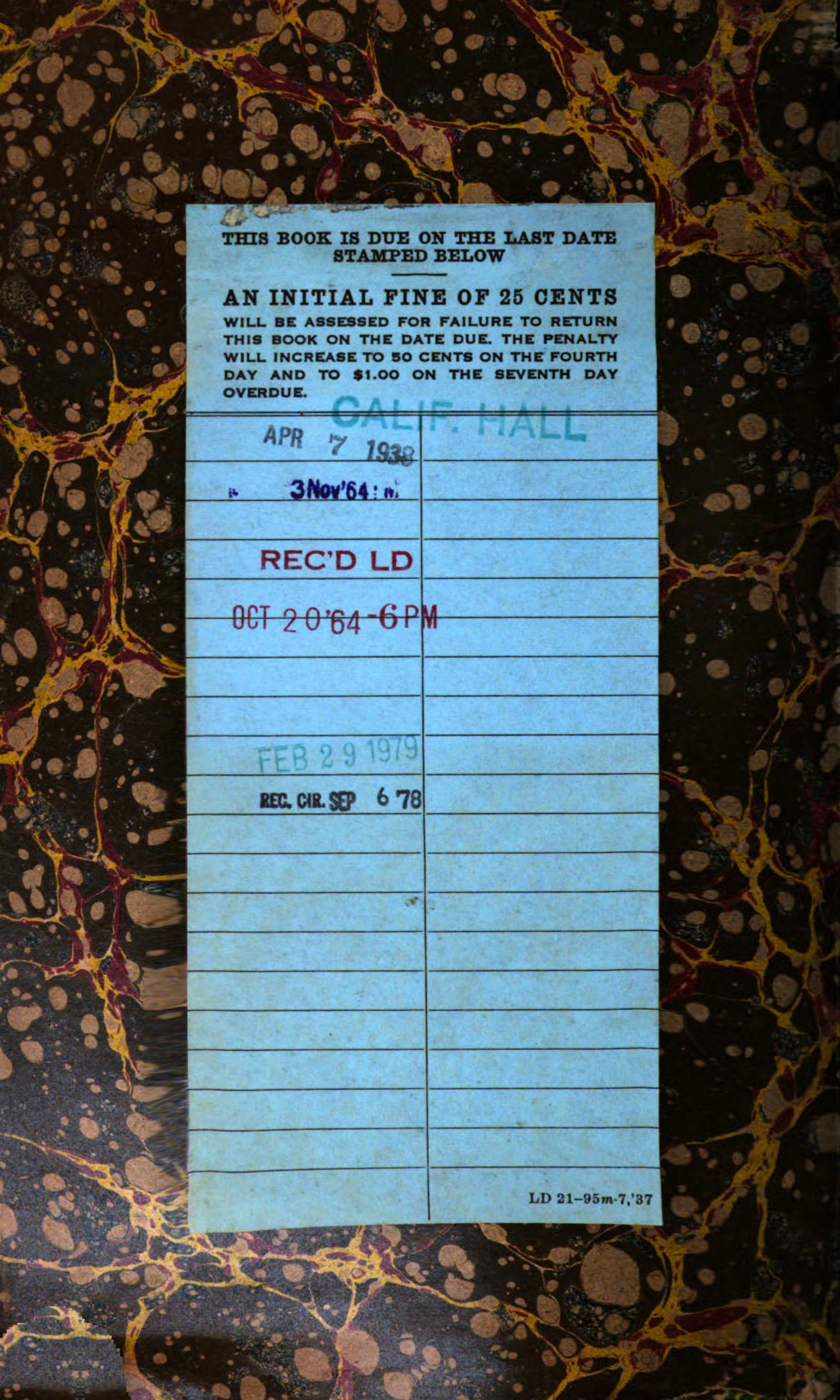
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben, meinem hochverehrten Lehrer

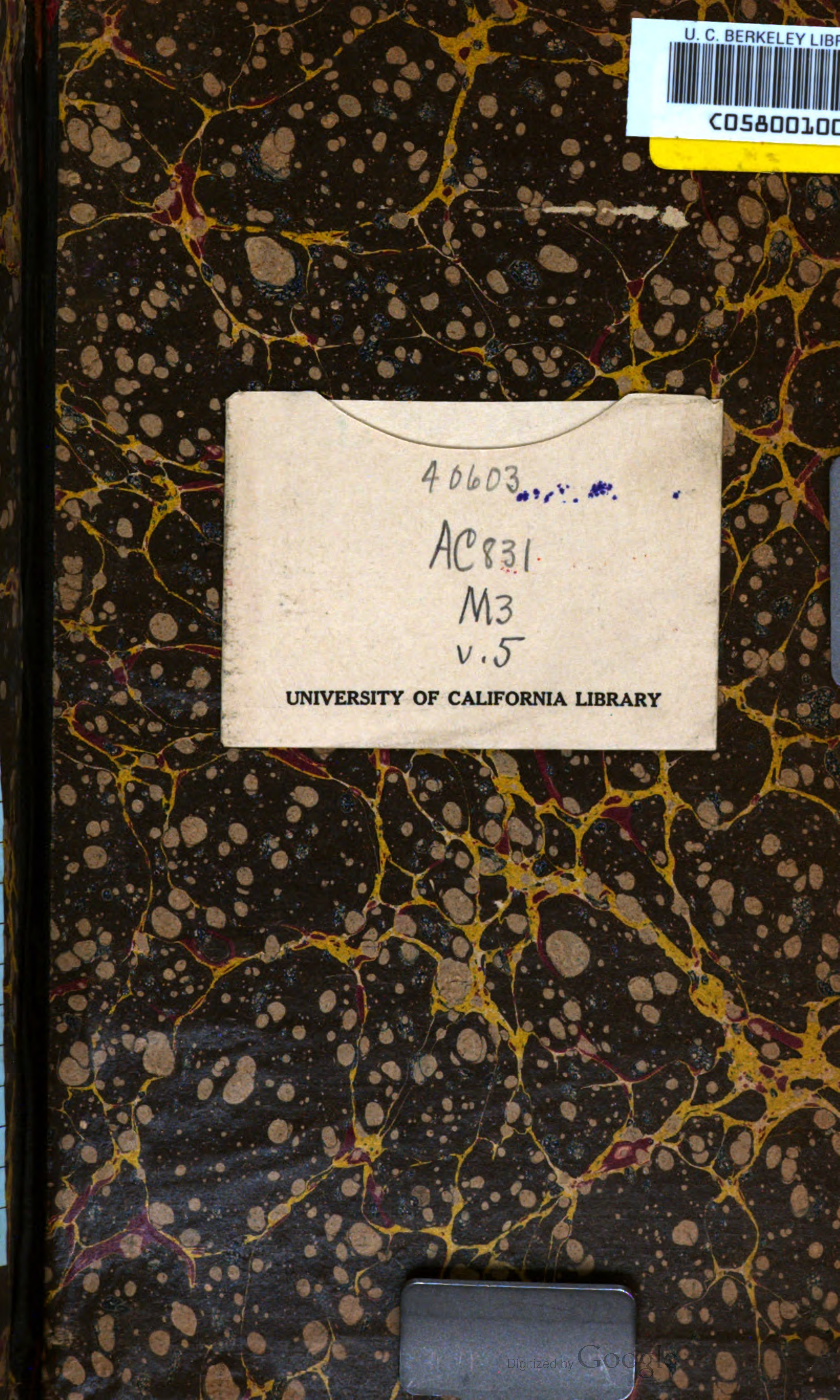
Herrn Professor Dr. Th. Zincke

für seine freundliche Unterstützung und sein reges Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.








U. C. BERKELEY LIBR
C05800100
40603
AC831
M3
v.5
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY
Digitized by Google

